

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

p. 18

(11)Publication number : 08-295576

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 38/06

C04B 38/08

(21)Application number : 07-098839

(71)Applicant : EAGLE IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1995

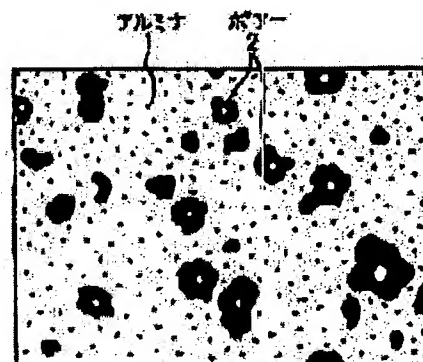
(72)Inventor : ISHIYAMA MASAAKI
KOMIYA MAKOTO

(54) CERAMIC MEMBER HAVING CLOSED SPHERICAL PORE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a lightweight ceramic member having closed spherical pores uniformly distributed in the surface or interior, excellent in thermal shock and shock resistances and having impermeability and a low coefft. of friction.

CONSTITUTION: Ceramic powder 1 such as alumina powder is mixed with a releasing agent and hollow glass beads to prepare a compacting material. This material is compacted in a prescribed shape and fired to produce the objective ceramic member having closed nearly spherical pores 2 uniformly dispersed in the structure.



20 μm

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A ceramic member for which it has an independent globular form stoma having mixed ceramic powder and hollow beads, and fabricating, and calcinating and forming this.

[Claim 2]A ceramic member which has an independent globular form stoma characterized by coming to laminate the 1st ceramic layer that has the independent globular form stoma which mixed ceramic powder and hollow beads, fabricated and calcinated, and was formed in this, and the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma.

[Claim 3]The 1st ceramic layer that has the independent globular form stoma which mixed ceramic powder and hollow beads, and was fabricated, and calcinated and formed in this, A ceramic member which has an independent globular form stoma having the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma which covers the circumference of this 1st ceramic layer.

[Claim 4]A ceramic member which has an independent globular form stoma of a description in any 1 clause of Claims 1-3 whose surface porosity a diameter of said independent globular form stoma is 5-150 micrometers, and is 3 to 28%.

[Claim 5]A manufacturing method of a ceramic member which has an independent globular form stoma having a process of mixing ceramic powder and hollow beads and obtaining a molding material, a process of fabricating this molding material and acquiring a Plastic solid of prescribed shape, and the process of calcinating this Plastic solid.

[Claim 6]A manufacturing method of a ceramic member which has an independent globular form stoma characterized by comprising the following.

A process of mixing ceramic powder, hollow beads, and resin, and obtaining a molding material.

A process of fabricating this molding material and acquiring a Plastic solid of prescribed shape.

A process of calcinating this Plastic solid.

[Claim 7]A manufacturing method of a ceramic member which has the independent globular form stoma according to claim 5 or 6 which consists of at least one sort chosen from a group which said hollow beads become from an oxide, carbide, a nitride, a boride, a conjugated compound, carbon, and an organic matter.

[Claim 8]A manufacturing method of a ceramic member which has an independent globular form stoma of a description in any 1 clause of Claims 5-7 which use alumina powder as said ceramic powder, and use a milt balloon as said hollow beads.

[Claim 9]A manufacturing method of a ceramic member which has an independent globular form stoma of a description in any 1 clause of Claims 5-7 which use silicon carbide powder as said ceramic powder, and use a carbon balloon as said hollow beads.

[Claim 10]A manufacturing method of a ceramic member which has an independent globular form stoma of a description in any 1 clause of Claims 5-7 which use silicon nitride powder as said ceramic powder, and use a milt balloon as said hollow beads.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention about a ceramic member which has an independent stoma in the surface or an inside, and a manufacturing method for the same, It is related with a ceramic member which has an independent globular form stoma suitable as a structural-ceramics material used for the portion as which the ceramic sliding material of a non-pervious low friction coefficient, thermal shock resistance, and shock resistance are required, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Conventional technology and the issue which it is going to solve] Since what is called an owner stoma ceramic member that has a stoma (pore) in the surface or an inside is lightweight, and abrasion resistance is excellent and it can make a coefficient of friction small, it attracts attention as materials, such as a sliding part of mechanical seal, or a cylinder of a plunger pump. Conventionally, this kind of owner stoma ceramic member is manufactured by the method etc. which are shown below.

[0003](1) Add a little binding material to the 1st method point ** and ceramic powder, and fabricate with low pressure in the state fully with a stoma inside. Subsequently, this Plastic solid is heated and calcinated to prescribed temperature in a predetermined atmosphere. Thereby, the ceramic (owner stoma Ceramics Sub-Division) component of lower density can be obtained.

[0004](2) Calcinate after mixing a little binding material and a lot of resin to the 2nd method point ** and ceramic powder and fabricating this with high voltage. Said resin serves as gas by this firing process, it disperses from a Plastic solid, and, as a result, a stoma is formed. Thus, the ceramic member of lower density can be obtained.

[0005](3) Calcinate after mixing bead-like polystyrene resin to the 3rd method point ** and ceramic powder and fabricating this with high voltage. Said resin serves as gas by this firing process, it disperses from a Plastic solid, and, as a result, a stoma is formed. Thus, the ceramic member of lower density can be obtained.

[0006]However, there is a problem shown below in the manufacturing method of the conventional owner stoma ceramic member mentioned above.

[0007]That is, in a stoma, in the 1st and 2nd methods, distribution of a stoma all does not become uniform that it is easy in succession. When the ceramic member which the stoma followed is used for example, for the pump for fluids, a fluid may permeate a ceramic member and liquid leakage may occur. For this reason, the ceramic member which the stoma followed is unsuitable as a non-pervious sliding material. When a stoma continues, the problem of falling remarkably also has a mechanical strength of a ceramic member. It can also be considered as what is called an independent stoma to which a pore amount is lowered and that a stoma does not follow. However, by these 1st and 2nd methods, since the stoma formed in a grain boundary serves as polygonal shape, there is a problem that the intensity of a ceramic member will fall remarkably. That is, if the ceramic member which has a stoma of polygonal shape receives external force or heat stress, stress will concentrate on the corner of a stoma, this will be a starting point of destruction, and a ceramic member will be destroyed. It is set to one of the

causes by which dispersion in the mechanical properties of a ceramic member becomes it large that distribution of a stoma is uneven, and also becomes spoiling reliability.

[0008]In the 3rd method, a lot of gas emitted with disassembly of resin becomes the cause of generating a crack inside a raw material, and said gas may react to oxygen in atmosphere, carbon monoxide may be generated, and sintering of Ceramics Sub-Division may be checked.

[0009]As for the 1st purpose of this invention, the independent stoma is distributed uniformly. It is providing the ceramic member which has an independent globular form stoma suitable as a ceramic member for sliding of a non-pervious low friction coefficient.

[0010]The 2nd purpose of this invention is lightweight, and its intensity is high, and it is providing the ceramic member which has the independent globular form stoma excellent in thermal shock resistance and shock resistance.

[0011]At the time of calcination, there are few yields of gas, and the 3rd purpose of this invention can avoid crack initiation, and the independent stoma is distributed uniformly. It is providing the manufacturing method of the ceramic member which has an independent globular form stoma suitable as a ceramic member for sliding of a non-pervious low friction coefficient.

[0012]The yield of gas can avoid crack initiation few at the time of calcination, and the 4th purpose of this invention is lightweight, its intensity is high again, and it is providing the manufacturing method of the ceramic member which has the independent globular form stoma excellent in thermal shock resistance and shock resistance.

[0013]

[Means for solving problem]In this invention, in order to attain the above-mentioned purpose, a means to form an independent globular form stoma is adopted by mixing ceramic powder and hollow beads, and fabricating and calcinating this as the 1st invention.

[0014]As the 2nd invention, ceramic powder and hollow beads are mixed and the composition by which the 1st ceramic layer that has the independent globular form stoma fabricated, and calcinated and formed in this, and the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma were laminated is adopted.

[0015]As the 3rd invention, ceramic powder and hollow beads are mixed and the composition with which the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma covered the circumference of the 1st ceramic layer that has the independent globular form stoma fabricated, and calcinated and formed in this is adopted.

[0016]In the above 1st thru/or the 3rd invention, the range in which the range with a preferred diameter of said independent globular form stoma of 5-150 micrometers and surface porosity is preferred is 3 to 28%.

[0017]A means to form the ceramic member which has an independent globular form stoma is adopted by mixing ceramic powder and hollow beads, and calcinating by making this into a molding material, as the 4th invention, after fabricating this molding material.

[0018]A means to form the ceramic member which has an independent globular form stoma is adopted by considering it as the 5th invention, mixing ceramic powder, hollow beads, and resin, making this into a molding material, and calcinating, after fabricating this molding material.

[0019]In the 4th and 5th invention of the above, what consists of an oxide, carbide, a nitride, a boride, a conjugated compound, carbon, an organic matter, etc. can be used for hollow beads. For example, alumina powder can be used as said ceramic powder, and a milt balloon can be used as said hollow beads. Silicon carbide powder may be used as said ceramic powder, and a carbon balloon may be used as said hollow beads. Silicon nitride powder can be used as said ceramic powder, and a milt balloon can be used as said hollow beads.

[0020]

[Function]In order to mix the hollow beads which consist of one sort or two sorts or more of construction material, such as an oxide, carbide, a nitride, a boride, a conjugated compound, carbon, or an organic matter, to ceramic powder in this invention, Compared with the case where the resin beads which are not the conventional hollow are used, there is very little cracked gas

produced in a firing process. For this reason, crack initiation to which the intensity of a ceramic member is reduced is avoidable. An independent globular form stoma can be uniformly distributed in a component by mixing hollow beads uniformly in ceramic powder beforehand.

[0021]What is necessary is just to choose the construction material of hollow beads suitably according to the ingredient of the ceramic powder used as a matrix, etc., and according to this invention, the manufacture of a non-pervious ceramics material which uses various Ceramics Sub-Division, such as an oxide, carbide, or a nitride, as the main ingredients, and has an independent globular form stoma is possible for it.

[0022]Hollow beads can be formed, for example like a bubble using the surface tension of material. If hollow beads are formed by such a method, a bead will become the form of a real ball mostly. If such hollow beads are used, the stoma formed into a ceramic member will also become a globular form mostly. Therefore, when stress is applied, it can avoid that stress concentrates on one point, and the rapid fall of the intensity of a ceramic member can be avoided. An effect as if it added the dispersing agent by mixing of hollow beads can be acquired, and the intensity of a ceramic member improves.

[0023]By the way, to compression molding of Ceramics Sub-Division usually used depending on the construction material, hollow beads are weak in intensity and cannot be borne. In this case, calcinating is preferred, after adding optimum dose of resin and fabricating by the low-pressure power below the intensity of hollow beads.

[0024]Although the substance called sintering assistant ** is usually added by ordinary pressure sintering of Ceramics Sub-Division, when using hollow beads like this invention, hollow beads can act as sintering assistant ** by adjusting a sintering condition.

[0025]When the diameter of an independent globular form stoma is less than 5 micrometers, even if it enlarges surface porosity, the effect of reducing a coefficient of friction cannot fully be acquired. On the other hand, when the diameter of an independent globular form stoma exceeds 150 micrometers, intensity falls. For this reason, as for the diameter of an independent globular form stoma, it is preferred to be referred to as 5-150 micrometers. However, when using this invention for a structural material, the improving strength effect is not enough in the diameter of an independent globular form stoma being less than 50 micrometers. Therefore, it is preferred that the diameter of an independent globular form stoma shall be 50-150 micrometers in this case. If the diameter of a stoma exceeds 50 micrometers when using this invention for mechanical seal, the fault that a sliding opponent's carbon enters in a stoma will occur. Therefore, as for the diameter of an independent globular form stoma, it is preferred to be referred to as 5-50 micrometers in this case.

[0026]When a coefficient of friction cannot fully be reduced when the surface porosity of a ceramic member is less than 3% and it is used as a non-pervious sliding material, and it is considered as a structural material, the effect of improving a mechanical strength is not enough. On the other hand, when surface porosity exceeds 28%, and it is used as a non-pervious sliding material, it becomes difficult to secure sealing nature. For this reason, as for surface porosity, it is preferred to consider it as 3 to 28%.

[0027]The ceramic member concerning this invention has a stoma in that surface or inside. In order that the gas in this stoma, etc. may act as thermal or mechanical shock absorbing material, thermal shock resistance and shock resistance are excellent.

[0028]

[Working example]Hereafter, working example of this invention is described.

[0029](1) working example 1, the comparative example 1, and the comparative example 2 — as working example 1 first to sinterable nature alumina powder 100 weight section whose mean particle diameter is 0.5 micrometer, Ten weight sections and mold lubricant (stearic acid) 1 weight section were added for phenol resin, and also the hollow glass bead (mean particle diameter of 15 micrometers) was mixed by the amount part ***** of duplex small kneader for 2 to 3 hours, and the molding material was obtained.

[0030]On the other hand, phenol resin and mold lubricant were added to alumina powder, this was mixed by the kneader as the comparative example 1, and the molding material was obtained.

[0031]Next, using the metallic mold heated at 180 **, each molding material of these working example 1 and the comparative example 1 was fabricated, and the Plastic solid was acquired. The compacting pressure at this time is 500kg/cm². Subsequently, heat these Plastic solids for 2 hours, they were made to sinter at the temperature of 1600 ** in atmospheric air, and the ceramic member was obtained.

[0032]The figure in which drawing 1 shows the organization of the ceramic member of working example 1, and drawing 2 are the figures showing the organization of the ceramic member of the comparative example 1. The ceramic member of working example 1 has the organization which the almost spherical independent pore (stoma) 2 about 10–15 micrometers in diameter distributed almost uniformly in the alumina 1 which is a matrix so that clearly from drawing 1. Surface porosity was about 8%.

The ceramic member of this working example 1 showed impermeability to the fluid.

[0033]On the other hand, in the ceramic member of the comparative example 1, the remarkable crack 3 had occurred inside so that clearly from drawing 2.

[0034]Next, the ceramic member of above-mentioned working example 1 was used as hard material of mechanical seal, the carbon seal was used as an other party sliding material, and the relation between number of rotations and sliding torque was investigated. The component which consists of Ceramics Sub-Division whose alumina purity is 99% was used as hard material of mechanical seal as the comparative example 2, the carbon seal was used as an other party sliding material, and the relation between number of rotations and sliding torque was investigated. These results are shown in drawing 3. However, tap water is used as sealing liquid, the degree of solution temperature is 90 **, and fluid pressure power is air release.

[0035]In working example 1, between 0 – 2000r.p.m, sliding torque was as low as about 0.4 kg–cm, and its number of rotations was stable so that clearly from this drawing 3. Generating of the allophone which poses a problem with mechanical seal was not accepted, either. The sliding torque in especially low number of rotations was [in / on the other hand / the comparative example 2] large.

[0036]Sliding torque cannot be lowered even if it enlarges surface porosity, when the diameter of hollow beads is less than 5 micrometers in this working example, Conversely, when the diameter of hollow beads exceeded 50 micrometers, the carbon sliding material which is the other party sliding material entered into the pore, the lubrication effect fell, and it was not desirable. For this reason, as for the diameter of hollow beads, it is preferred to be referred to as 5–50 micrometers.

[0037]Also when surface porosity was less than 3%, the effect of lowering sliding torque was not enough, and airtight maintenance was difficult when surface porosity exceeded 28%. For this reason, as for surface porosity, it is preferred to consider it as 3 to 28%.

[0038]In ordinary pressure sintering, hollow beads can act as sintering assistant ** by adjusting a sintering condition like this working example. Being able to form hollow beads, for example like a bubble using the surface tension of material, the hollow beads formed by doing in this way become almost spherical form. And when hollow beads consist of material which carries out volatilization scattering at the time of calcination, it is preferred for the thickness of hollow beads to be thin, and it to be preferred that there are few yields of gas at the time of calcination, for example, to make thickness of hollow beads thin with 10 micrometers or less from a viewpoint of crack prevention and the prevention from sintering inhibition. What is necessary is just to calcinate, after adding resin with a small amount of lubricant and fabricating by the low-pressure power below the intensity of hollow beads, when the intensity of hollow beads is low to compression molding of Ceramics Sub-Division.

[0039](2) As opposed to SiC–powder 100 weight section whose mean particle diameter is 3.0 micrometers as working example 2 and comparative example 3 working example 2, adding 15 weight sections and one weight section of mold lubricant (stearic acid) for phenol resin -- a hollow carbon bead (particle diameter of 50 micrometers or less) -- the amount part ***** of duplexs -- this was mixed by the small kneader for 2 to 3 hours, and the molding material was obtained.

[0040]On the other hand, the molding material was obtained like working example 2 as the comparative example 3 except the ability not to enter a hollow carbon bead.

[0041]Next, after fabricating these molding materials with the compacting pressure of 500 kg/cm² using the metallic mold heated at 180 **, it heated for 2 hours at the temperature of 1600 **, reaction sintering to which metal silicon (Si) and carbon are made to react was performed, and the ceramic member was obtained. And the organization of these ceramic members was questioned.

[0042]The figure in which drawing 4 shows the organization of working example 2 (hollow carbon bead combination SiC sintered compact), and drawing 5 are the figures showing the organization of the comparative example 3 (SiC sintered compact). In the ceramic member of working example 2, almost spherical pore 2 and metal Si5 is distributing almost uniformly in SiC4 as a matrix so that clearly from this drawing 4. That is, in working example 2, a carbon bead SiC-izes and forms the spherical pore 2 which became independent during the organization. On the other hand, by the comparative example 3, although metal Si5 and the carbon 6 are distributed in SiC4 as a matrix, the pore does not exist, so that clearly from drawing 5.

[0043]Next, the bearing shown in drawing 6 using the ceramic member of working example 2 was manufactured, underwater torque was measured, and the coefficient of friction μ of the bearing was calculated. That is, the bearings 11 and 12 of two sheets of the shape of a thin plate ring which consists of a ceramic member of working example 2 (thrust block) have been arranged between the fixed side retainer 13 and the rotation side retainer 14. The fixed side retainer 13 is being fixed to the holding part 16 when the pin 15 for immobilization fits into the hole prepared for the both sides of the retainer 13 and the holding part 16. The rotation side retainer 14 is being fixed to the axis of rotation 18 by the pin 17 for immobilization. The axis-of-rotation insertion hole 14a of the rotation side retainer 14 is set up almost equally to the path of the axis of rotation 18. The axis-of-rotation insertion hole 13a of the fixed side retainer 13 is greatly set up a little rather than the path of the axis of rotation 18. And if the axis of rotation 18 rotates, it will rotate, the thrust block 12 sliding on the thrust block 11.

[0044]Like ***, the bearings 11 and 12 have been arranged between the retainers 13 and 14, the axis of rotation 18 was rotated, torque Measurement Division was performed, and the coefficient of friction μ of the bearing was calculated. However, the number of rotations of the axis of rotation 18 at the time of torque Measurement Division uses 6000r.p.m, load uses 50kg/cm², liquid uses tap water, and solution temperature is 90 **. As a result, the coefficient of friction μ of this bearing was stable in 0.01 and a low value. Since a pore exists in the surface of each sliding surface of the thrust blocks 11 and 12, liquid membrane is easily formed between the sliding surfaces of the thrust blocks 11 and 12, and this is considered for this liquid membrane to act as lubricant.

[0045]In this working example, in the diameter of the stoma, a liquid did not go into a pore in less than 5 micrometers, and the effect of lowering a coefficient of friction was not fully acquired. When the diameter of a stoma exceeded 150 micrometers, it was not desirable from the intensity of a raw material beginning to fall. When surface porosity was less than 3%, there were few effects of lowering a coefficient of friction, and when exceeding 28%, sealing nature had a difficulty. For this reason, it is preferred for the diameter of the stoma of a ceramic member to be 5-150 micrometers, and to make surface porosity into 3 to 28%.

[0046](3) As opposed to SiC-powder 100 weight section whose working example 3 mean particle diameter is 0.5 micrometer, After having added 0.5 weight sections for B₄C powder, and having added 3.0 weight sections and 3.0 weight sections of polyvinyl alcohol for carbon black powder, and also adding water and carrying out ball mill mixing (2 hours), this ball mill mixing slurry was spray-dried, and the molding material A was obtained.

[0047]The amount part addition of duplexes of the hollow polystyrene beads whose mean particle diameter is 100 micrometers further was carried out, spray dry granulation of this was carried out to the ball mill mixing slurry created by the same combination as the above, and the molding material B was obtained.

[0048]And it carried out as the metallic mold was filled up with the molding material A, and then

it was filled up with the molding material B and also it was filled up with the molding material A, and it was filled up with the molding materials A and B by turns. Then, compression molding of the pressure of $1.5 \text{ t } [/\text{cm}]^2$ was impressed and carried out to the layered product of these molding materials A and B, and as shown in drawing 7, the 2nd layer 22 that consists of the 1st layer 21 and molding material B that consist of the molding material A acquired multilayer Plastic solid 20 which it comes to laminate by turns. The thickness t of the 1st layer 21 and the 2nd layer 22 is all about 1 mm.

[0049]Heat this Plastic solid for 2 hours, it was made to sinter at the temperature of 2050 ** in Ar gas atmosphere, and the structural-ceramics component which consists of a layered product of the 1st ceramic layer that has an independent globular form stoma, and the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma was obtained.

[0050]Thus, the fracture toughness value ($K1c$) was measured by the method according to JIS R 1607 (1981) to the obtained ceramic member. As a result, the measured value $K1c$ of the fracture toughness value of this structural-ceramics component is measured value $K1c=4.2$, and showed the high value compared with the silicon carbide sintered compact ($K1c=2.2-4.1$) which is the conventional structural-ceramics component.

[0051]Next, the fixture for hot forging for heat resisting steel in which it comes to laminate the 1st ceramic layer that has an independent globular form stoma by an above-mentioned method, and the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma was manufactured. And forging temperature carried out 1100 **, impulse force forged of the conditions of 300 kg-f/cm^2 , and durable performance was investigated. As a result, even if this fixture for hot forging went through 2000 shots, damage was not accepted at all.

[0052]In this working example, when the diameter of hollow beads was less than 50 micrometers, there were few effects of raising $K1c$, and when a diameter exceeded 150 micrometers, the fall of raw material intensity was caused. When surface porosity was less than 3%, there were few effects of improving $K1c$, when surface porosity exceeded 25%, the fall of raw material intensity was caused, and it was not desirable. For this reason, it is preferred for the diameter of hollow beads to be 50-150 micrometers, and to make surface porosity into 3 to 25%.

[0053]Although the ceramic member which comes to laminate the 1st ceramic layer that has an independent globular form stoma in above-mentioned working example, and the 2nd ceramic layer that does not have an independent globular form stoma was explained, As well as above-mentioned working example when the circumference of the 1st ceramic layer that has an independent globular form stoma was covered with the 2nd ceramic layer that does not have a stoma, the light weight and the structural-ceramics component of high intensity were able to be obtained.

[0054](4) As opposed to Si_3N_4 powder 100 weight section whose working example 4 mean particle diameter is 2.0 micrometers, a hollow glass bead [mix / Y_2O_3 powder / 5.0 weight sections and 20 weight sections of polystyrene for 5.0 weight sections and aluminum $_2\text{O}_3$ powder, and also] (milt balloon) 50-150 micrometers in diameter -- 3 weight-section ***** -- this was mixed by the small kneader and the molding material was obtained. Then, this molding material was heated and injection molded at 150 **, and the Plastic solid of the tubed cylinder form which both ends released was acquired.

[0055]Next, primary sintering was performed by heating this Plastic solid at the temperature of 1700 ** in a nitrogen gas atmosphere for 4 hours. Then, this primary sintered compact was heated at 1850 **, and HIP (hydrostatic pressure between heat) processing which impresses the pressure of 1000 kg/cm^2 for 2 hours was performed. Subsequently, grinding finish of this sintered compact was carried out, and the tubed cylinder was obtained.

[0056]Thus, inserted the piston inside the manufactured cylinder, the piston was made to move reciprocately to the shaft orientations, and operating resistance was measured.

[0057]Drawing 8 is a sectional view showing the measuring method of operating resistance. The cylinder 23 manufactured by the above-mentioned method leveled the shaft orientations, and it has arranged them so that the end side may contact the small load cell 26. This load cell 26 is

being fixed to the holding part 29, and the cylinder 23 is positioned with the bolt 28a, and is supported by the supporter 25 so that there may be no crevice between the load cells 26. And by inserting the standard piston (construction material: silicon nitride) 24 for an inspection connected with the driving shaft 27 with the bolt 28b inside the cylinder 23, and making the driving shaft 27 move reciprocally to an axial direction with a drive (not shown), The axial direction was made to carry out reciprocation moving of the fixed interval for the piston 24 with the degree of constant speed in an oil. And from the output of the load cell 26, load was measured and operating resistance was obtained after this.

[0058] Thus, as a result of measuring operating resistance, the cylinder of this working example has checked that operating resistance decreased about 20% compared with the cylinder made from the conventional ordinary pressure sintering silicon nitride.

[0059] In this working example, when a pore diameter is less than 5 micrometers, in order that a fluid might not infiltrate into a pore, when the effect of lowering a coefficient of friction was not fully able to be acquired but a pore diameter exceeded 150 micrometers, it was not desirable from the intensity of a raw material beginning to fall. When surface porosity was less than 3%, the effect of lowering a coefficient of friction was not enough, when surface porosity exceeded 28%, there were many outflows of a fluid, and the durability of the effect was bad. For this reason, it is preferred for a pore diameter to be 5–150 micrometers, and to make surface porosity into 3 to 28%.

[0060]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by this invention, hollow beads are mixed to ceramic powder and the stoma is formed by fabricating and calcinating this.

Therefore, a stoma does not continue but osmosis of a liquid can be avoided.

In order that a liquid may enter into a surface stoma and this may act as lubricant, a coefficient of friction becomes small. Therefore, the ceramic member concerning this invention is extremely suitable as an unpermeated sliding material.

[0061] Since the ceramic member concerning this invention has a stoma, it is lightweight, and thermal shock resistance is excellent. And since said stoma is a globular form mostly, when stress is impressed, it can avoid that stress concentrates on one point. For this reason, the mechanical strength of the ceramic member concerning this invention is also high.

[0062] According to the manufacturing method of the ceramic member concerning this invention, since ceramic powder and hollow beads are mixed and this is fabricated and calcinated, an almost spherical independent stoma can manufacture easily the ceramic member distributed uniformly.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing the organization of the ceramic member of working example 1 of this invention.

[Drawing 2]It is a figure showing the organization of the ceramic member of the comparative example 1.

[Drawing 3]It is a figure showing the relation between number of rotations and sliding torque.

[Drawing 4]It is a figure showing the organization of the ceramic member of working example 2 of this invention.

[Drawing 5]It is a figure showing the organization of the ceramic member of the comparative example 3.

[Drawing 6]It is a sectional view showing the bearing manufactured using the ceramic member of working example 2.

[Drawing 7]It is a perspective view showing a multilayer Plastic solid.

[Drawing 8]It is a sectional view showing the measuring method of operating resistance.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 Alumina
- 2 Pore
- 3 Crack
- 4 SiC
- 5 Metal Si
- 6 Carbon
- 11, 12 Thrust block
- 13, 14 Retainer
- 15, 17 Pin for immobilization
- 16 Holding part
- 18 Axis of rotation
- 20 Multilayer Plastic solid
- 21 The 1st layer
- 22 The 2nd layer
- 23 Cylinder
- 24 Piston
- 25 Supporter
- 26 Load cell
- 27 Driving shaft
- 28a, 28b — Bolt
- 29 Holding part

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295576

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3		C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z
38/06			38/06	B
38/08			38/08	D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-98839

(22) 出願日 平成7年(1995)4月24日

(71) 出願人 000101879

イーグル工業株式会社

東京都港区芝大門1-12-15 正和ビル7階

(72) 発明者 石山正明

岡山県高梁市落合町阿部1212番地 イーグル工業株式会社内

(72) 発明者 小宮誠

岡山県高梁市落合町阿部1212番地 イーグル工業株式会社内

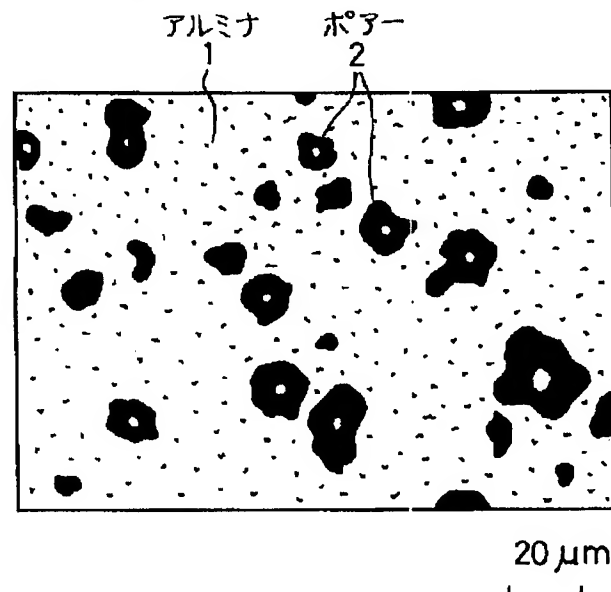
(74) 代理人 弁理士 中林 幹雄

(54) 【発明の名称】 独立球形気孔を有するセラミックス部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 表面または内部に独立気孔が均一に分布しており、軽量であると共に耐熱衝撃性および耐衝撃性が優れていて、更に無浸透性で摩擦係数が小さい独立球形気孔を有するセラミックス部材およびその製造方法を提供する。

【構成】 アルミナ粉末等のセラミックス粉末に離型剤および中空ガラスビーズを混合し、これを成形材料とする。次に、この成形材料を所定形状に成形した後、焼成する。このようにして製造したセラミックス部材は、組織中にほぼ球形のポアー2が均一に分散している。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックス粉末と中空ビーズとを混合しこれを成形および焼成して形成されたことを特徴とする独立球形気孔を有するセラミックス部材。

【請求項 2】 セラミックス粉末と中空ビーズとを混合しこれを成形および焼成して形成された独立球形気孔を有する第 1 セラミックス層と、独立球形気孔を有しない第 2 セラミックス層とが積層されてなることを特徴とする独立球形気孔を有するセラミックス部材。

【請求項 3】 セラミックス粉末と中空ビーズとを混合しこれを成形および焼成して形成された独立球形気孔を有する第 1 セラミックス層と、この第 1 セラミックス層の周囲を被覆する独立球形気孔を有しない第 2 セラミックス層とを有することを特徴とする独立球形気孔を有するセラミックス部材。

【請求項 4】 前記独立球形気孔の直径が 5～150 μ m、表面気孔率が 3～28%である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の独立球形気孔を有するセラミックス部材。

【請求項 5】 セラミックス粉末と中空ビーズとを混合して成形材料を得る工程と、この成形材料を成形して所定形状の成形体を得る工程と、この成形体を焼成する工程とを有することを特徴とする独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 6】 セラミックス粉末、中空ビーズおよび樹脂を混合して成形材料を得る工程と、この成形材料を成形して所定形状の成形体を得る工程と、この成形体を焼成する工程とを有することを特徴とする独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 7】 前記中空ビーズは酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、複合化合物、カーボンおよび有機物からなる群から選択された少なくとも 1 種からなる請求項 5 または 6 に記載の独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 8】 前記セラミックス粉末としてアルミナ粉末を使用し、前記中空ビーズとしてシラスバルーンを使用する請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 9】 前記セラミックス粉末としてシリコンカーバイド粉末を使用し、前記中空ビーズとしてカーボンバルーンを使用する請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法。

【請求項 10】 前記セラミックス粉末としてシリコンナイトライド粉末を使用し、前記中空ビーズとしてシラスバルーンを使用する請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、表面または内部に独立気孔を有するセラミックス部材およびその製造方法に関し、無浸透性低摩擦係数のセラミックス摺動材料、耐熱衝撃性および耐衝撃性が要求される部分に使用される構造用セラミックス材料として好適な独立球形気孔を有するセラミックス部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術および解決しようとする課題】 表面または内部に気孔（ポアー）を有する所謂有気孔セラミックス部材は、軽量であると共に耐摩耗性が優れ且つ摩擦係数を小さくすることができることから、メカニカルシールの摺動部またはプランジャーポンプのシリンダー等の材料として注目されている。従来、この種の有気孔セラミックス部材は以下に示す方法等により製造されている。

【0003】（1）第 1 の方法

先ず、セラミックス粉末に少量の結合材を添加し、内部に気孔を十分に有した状態に低圧で成形する。次いで、この成形体を所定の雰囲気中で所定温度に加熱して焼成する。これにより、低密度のセラミックス（有気孔セラミックス）部材を得ることができる。

【0004】（2）第 2 の方法

先ず、セラミックス粉末に少量の結合材と多量の樹脂とを混合し、これを高圧で成形した後、焼成する。この焼成過程で前記樹脂がガスとなって成形体から飛散し、その結果気孔が形成される。このようにして、低密度のセラミックス部材を得ることができる。

【0005】（3）第 3 の方法

先ず、セラミックス粉末にビーズ状のポリスチレン樹脂を混合し、これを高圧で成形した後、焼成する。この焼成過程で前記樹脂がガスとなって成形体から飛散し、その結果気孔が形成される。このようにして、低密度のセラミックス部材を得ることができる。

【0006】しかしながら、上述した従来の有気孔セラミックス部材の製造方法には以下に示す問題点がある。

【0007】即ち、第 1 および第 2 の方法においては、いずれも気孔が連続しやすく、また気孔の分布が均一にならない。気孔が連続したセラミックス部材を例えば流体用ポンプに使用すると、流体がセラミックス部材を浸透して液漏れが発生することがある。このため、気孔が連続したセラミックス部材は無浸透性摺動材料として不適当である。また、気孔が連続するとセラミックス部材の機械的強度が著しく低下するという問題点もある。気孔量を下げて気孔が連続しない所謂独立気孔とすることもできる。しかし、この第 1 および第 2 の方法では粒界に形成される気孔が多角形状となるため、セラミックス部材の強度が著しく低下してしまうという問題点がある。つまり、多角形状の気孔を有するセラミックス部材が外力または熱応力を受けると、気孔の角部に応力が集中し、これが破壊の起点となり、セラミックス部材が破壊されてしまう。また、気孔の分布が不均一であると、

セラミックス部材の機械的性質のばらつきが大きくなる原因の一つとなり、信頼性を損なうことにもなる。

【0008】更に、第3の方法では、樹脂の分解に伴って発生する多量のガスが素材内部に亀裂を発生させる原因になると共に、前記ガスが雰囲気中の酸素と反応して一酸化炭素が生成され、セラミックスの焼結が阻害されることもある。

【0009】この発明の第1の目的は、独立気孔が均一に分布しており、無浸透性低摩擦係数の摺動用セラミックス部材として好適な独立球形気孔を有するセラミックス部材を提供することである。

【0010】また、この発明の第2の目的は、軽量であると共に強度が高く、耐熱衝撃性および耐衝撃性が優れた独立球形気孔を有するセラミックス部材を提供することである。

【0011】更に、この発明の第3の目的は、焼成時にガスの発生量が少なく亀裂の発生を回避できると共に、独立気孔が均一に分布しており、無浸透性低摩擦係数の摺動用セラミックス部材として好適な独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法を提供することである。

【0012】更にまた、この発明の第4の目的は、焼成時にガスの発生量が少なく亀裂の発生を回避できると共に、軽量であり、強度が高く、耐熱衝撃性および耐衝撃性が優れた独立球形気孔を有するセラミックス部材の製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明においては、上記の目的を達成するために、第1発明として、セラミックス粉末と中空ビーズとを混合してこれを成形および焼成することにより独立球形気孔を形成するという手段を採用する。

【0014】また、第2発明として、セラミックス粉末と中空ビーズとを混合しこれを成形および焼成して形成された独立球形気孔を有する第1セラミックス層と、独立球形気孔を有しない第2セラミックス層とが積層された構成を採用する。

【0015】更に、第3発明として、セラミックス粉末と中空ビーズとを混合しこれを成形および焼成して形成された独立球形気孔を有する第1セラミックス層の周囲を、独立球形気孔を有しない第2セラミックス層が被覆した構成を採用する。

【0016】なお、上記第1乃至第3発明において、前記独立球形気孔の直径の好ましい範囲は5～150μm、表面気孔率の好ましい範囲は3～28%である。

【0017】また、第4発明として、セラミックス粉末と中空ビーズとを混合してこれを成形材料として、この成形材料を成形した後に焼成することにより、独立球形気孔を有するセラミックス部材を形成するという手段を採用する。

【0018】更に、第5発明とし、セラミックス粉末と中空ビーズと樹脂とを混合してこれを成形材料とし、この成形材料を成形した後に焼成することにより、独立球形気孔を有するセラミックス部材を形成するという手段を採用する。

【0019】なお、上記第4および第5発明において、中空ビーズは、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、複合化合物、カーボンおよび有機物等からなるものを使用することができる。例えば、前記セラミックス粉末としてアルミナ粉末を使用し、前記中空ビーズとしてシラスバルーンを使用することができる。また、前記セラミックス粉末としてシリコンカーバイト粉末を使用し、前記中空ビーズとしてカーボンバルーンを使用してもよい。更に、前記セラミックス粉末としてシリコンナイトライド粉末を使用し、前記中空ビーズとしてシラスバルーンを使用することができる。

【0020】

【作用】この発明においては、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、複合化合物、カーボンまたは有機物等の1種または2種以上の材質からなる中空ビーズをセラミックス粉末に混合するため、従来の中空でない樹脂ビーズを使用した場合に比べて、焼成過程で生じる分解ガスが極めて少ない。このため、セラミックス部材の強度を低下させるような亀裂の発生を回避できる。また、予めセラミックス粉末中に中空ビーズを均一に混合しておくことにより、部材中に独立球形気孔を均一に分布させることができる。

【0021】中空ビーズの材質はマトリックスとなるセラミックス粉末の成分等に応じて適宜選択すればよく、この発明によれば、酸化物、炭化物または窒化物等の各種セラミックスを主成分とし独立球形気孔を有する無浸透性セラミックス材料の製造が可能である。

【0022】なお、中空ビーズは、例えばシャボン玉のように材料の表面張力を利用して形成することができる。このような方法で中空ビーズを形成するとビーズはほぼ真球の形状になる。このような中空ビーズを使用すると、セラミックス部材中に形成される気孔もほぼ球形になる。従って、応力が加えられた場合に応力が一点に集中することを回避でき、セラミックス部材の強度の急激な低下を回避できる。また、中空ビーズの混合によりあたかも分散剤を添加したかのような効果を得ることができ、セラミックス部材の強度が向上する。

【0023】ところで、中空ビーズは、その材質によっては通常用いられるセラミックスの圧縮成形に対し強度的に弱く、耐えられないこともある。この場合は、適量の樹脂を添加し、中空ビーズの強度以下の低圧力で成形した後、焼成することが好ましい。

【0024】また、通常、セラミックスの常圧焼結には焼結助材といわれる物質が添加されるが、この発明のごとく中空ビーズを用いる場合には、焼結条件を調整する

ことにより、中空ビーズが焼結助材として作用するようになる。

【0025】なお、独立球形気孔の直径が5 μm 未満の場合は表面気孔率を大きくしても摩擦係数を低減する効果を十分に得ることができない。一方、独立球形気孔の直径が150 μm を超える場合は、強度が低下する。このため、独立球形気孔の直径は5～150 μm とすることが好ましい。但し、この発明を構造材に使用する場合は、独立球形気孔の直径が50 μm 未満であると、強度向上効果が十分でない。従って、この場合は、独立球形気孔の直径を50～150 μm とすることが好ましい。また、この発明をメカニカルシールに使用する場合は、気孔の直径が50 μm を超えると、摺動相手のカーボンが気孔内に入り込むという不具合が発生する。従って、この場合は、独立球形気孔の直径は5～50 μm とすることが好ましい。

【0026】更に、セラミックス部材の表面気孔率が3%未満の場合は、無浸透性摺動材料として使用した場合に、摩擦係数を十分に低減することができず、また構造用材料とした場合に機械的強度を改善する効果が十分でない。一方、表面気孔率が28%を超える場合は、無浸透性摺動材料として使用した場合にシール性を確保することが困難になる。このため、表面気孔率は3～28%とすることが好ましい。

【0027】また、この発明に係るセラミックス部材は、その表面または内部に気孔を有しており、この気孔内のガス等が熱的または機械的な緩衝材として作用するため、耐熱衝撃性および耐衝撃性が優れている。

【0028】

【実施例】以下、この発明の実施例について説明する。

【0029】(1) 実施例1、比較例1、比較例2

先ず、実施例1として、平均粒径が0.5 μm の易焼結性アルミナ粉末100重量部に対し、フェノール樹脂を10重量部、離型剤(ステアリン酸)1重量部を添加し、更に中空ガラスビーズ(平均粒径15 μm)を2重量部加え、小型ニーダーにて2～3時間混合して成形材料を得た。

【0030】一方、比較例1として、アルミナ粉末にフェノール樹脂および離型剤を加えてこれをニーダーにて混合して、成形材料を得た。

【0031】次に、180℃に加熱した金型を用いて、これらの実施例1および比較例1の各成形材料を成形して成形体を得た。このときの成形圧力は500 kg/cm^2 である。次いで、これらの成形体を大気雰囲気中で1600℃の温度で2時間加熱して焼結させ、セラミックス部材を得た。

【0032】図1は実施例1のセラミックス部材の組織を示す図、図2は比較例1のセラミックス部材の組織を示す図である。図1から明らかなように、実施例1のセラミックス部材は、マトリックスであるアルミナ中に

直径が10～15 μm 程度のほぼ球形の独立ポーア(気孔)2がほぼ均一に分散した組織を有しており、表面気孔率は約8%であった。また、この実施例1のセラミックス部材は流体に対し不浸透性を示した。

【0033】一方、図2から明らかなように、比較例1のセラミックス部材においては、内部に著しいクラック3が発生していた。

【0034】次に、上述の実施例1のセラミックス部材をメカニカルシールの硬質材料として使用し、カーボンシールを相手側摺動材料として使用して、回転数と摺動トルクとの関係を調べた。また、比較例2として、メカニカルシールの硬質材料としてアルミナ純度が99%のセラミックスからなる部材を使用し、カーボンシールを相手側摺動材料として使用して、回転数と摺動トルクとの関係を調べた。これらの結果を図3に示す。但し、密封液としては水道水を使用し、液温度は90℃、液圧力は大気解放である。

【0035】この図3から明らかなように、実施例1においては回転数が0～2000 r. p. m の間で摺動トルクが約0.4 $\text{kg}\cdot\text{cm}$ と低く、且つ安定していた。また、メカニカルシールで問題となる異音の発生も認められなかった。一方、比較例2においては、特に低い回転数での摺動トルクが大きいものであった。

【0036】この実施例において、中空ビーズの直径が5 μm 未満の場合には表面気孔率を大きくしても摺動トルクを下げることができず、逆に中空ビーズの直径が50 μm を超える場合には相手側摺動材料であるカーボン摺動材がポーアに入り込み、潤滑効果が低下して好ましくなかった。このため、中空ビーズの直径は5～50 μm とすることが好ましい。

【0037】また、表面気孔率が3%未満の場合も摺動トルクを下げる効果が十分でなく、表面気孔率が28%を超える場合には気密性の保持が困難であった。このため、表面気孔率は3～28%とすることが好ましい。

【0038】なお、この実施例のように常圧焼結の場合は、焼結条件を調整することにより、中空ビーズが焼結助材として作用するようになる。また、中空ビーズは、例えばシャボン玉のように材料の表面張力を利用して形成することができ、このようにして形成された中空ビーズはほぼ球形の形状になる。そして、中空ビーズが焼成時に揮発飛散する材料からなる場合は、クラック防止および焼結阻害防止の観点から、中空ビーズの膜厚が薄く、焼成時にガスの発生量が少ないことが好ましく、例えば、中空ビーズの膜厚を10 μm 以下と薄くすることが好ましい。更に、セラミックスの圧縮成形に対し中空ビーズの強度が低い場合は、少量の潤滑剤と共に樹脂を添加し、中空ビーズの強度以下の低圧力で成形した後、焼成すればよい。

【0039】(2) 実施例2、比較例3

実施例2として、平均粒径が3.0 μm のSiC粉末1

00重量部に対し、フェノール樹脂を15重量部、離型剤（ステアリン酸）を1重量部添加し、更に中空カーボンビーズ（粒径 $50\mu\text{m}$ 以下）を2重量部加え、これを小型ニーダーにて2～3時間混合して、成形材料を得た。

【0040】一方、比較例3として、中空カーボンビーズを入れない以外は実施例2と同様にして成形材料を得た。

【0041】次に、 180°C に加熱した金型を用いてこれらの成形材料を $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の成形圧力にて成形した後、 1600°C の温度で2時間に亘って加熱し、金属シリコン（Si）とカーボンとを反応させる反応焼結を行って、セラミックス部材を得た。そして、これらのセラミックス部材の組織を調べた。

【0042】図4は実施例2（中空カーボンビーズ配合SiC焼結体）の組織を示す図、図5は比較例3（SiC焼結体）の組織を示す図である。この図4から明らかなように、実施例2のセラミックス部材においては、マトリックスとしてのSiC中にほぼ球形のポアー2および金属Si5がほぼ均一に分散している。即ち、実施例2においては、カーボンビーズがSiC化し、組織中に独立した球形のポアー2を形成している。一方、図5から明らかなように、比較例3ではマトリックスとしてのSiC中に金属Si5およびカーボン6が分散されているものの、ポアーは存在していない。

【0043】次に、実施例2のセラミックス部材を使用して図6に示す軸受を製造し、水中でのトルクを計測して軸受の摩擦係数 μ を求めた。即ち、実施例2のセラミックス部材からなる薄板リング状の2枚の軸受（スラスト軸受）11、12を固定側リテイナー13と回転側リテイナー14との間に配置した。固定側リテイナー13は固定用ピン15がリテイナー13および固定部16の双方に設けられた孔に嵌合することにより固定部16に固定されている。また、回転側リテイナー14は固定用ピン17により回転軸18に固定されている。なお、回転側リテイナー14の回転軸挿通孔14aは回転軸18の径とほぼ等しく設定されている。また、固定側リテイナー13の回転軸挿通孔13aは回転軸18の径よりも若干大きく設定されている。そして、回転軸18が回転すると、スラスト軸受12がスラスト軸受11に摺動しつつ回転するようになっている。

【0044】上述のごとく軸受11、12をリテイナー13、14間に配置し、回転軸18を回転させ、トルク計測を行って軸受の摩擦係数 μ を求めた。但し、トルク計測時の回転軸18の回転数は 6000r.p.m. 、荷重は $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、液は水道水を使用し、液温は 90°C である。その結果、この軸受の摩擦係数 μ は0.01と低い値で安定していた。これは、スラスト軸受11、12の各摺動面の表面にポアーが存在するため、スラスト軸受11、12の摺動面間に液膜が容易に形成さ

れ、この液膜が潤滑剤として作用するためと考えられる。

【0045】なお、この実施例において、気孔の直径が $5\mu\text{m}$ 未満では液体がポアーに入らず、摩擦係数を下げる効果が十分に得られなかった。また、気孔の直径が $150\mu\text{m}$ を超える場合は素材の強度が低下し始めることから好ましくなかった。更に、表面気孔率が3%未満の場合は摩擦係数を下げる効果が少なく、28%を超える場合はシール性に難点があった。このため、セラミックス部材の気孔の直径は $5\sim 150\mu\text{m}$ 、表面気孔率は3～28%とすることが好ましい。

【0046】（3）実施例3

平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のSiC粉末100重量部に対して、B₄C粉末を0.5重量部、カーボンブラック粉末を3.0重量部、ポリビニルアルコールを3.0重量部添加し、更に水を加えてボールミル混合（2時間）した後、このボールミル混合スラリーをスプレードライして成形材料Aを得た。

【0047】また、上記と同様の配合にて作成したボールミル混合スラリーに、更に平均粒径が $100\mu\text{m}$ の中空ポリスチレンビーズを2重量部添加し、これをスプレードライ造粒して成形材料Bを得た。

【0048】そして、金型に成形材料Aを充填し、次に成形材料Bを充填し、更に成形材料Aを充填するというようにして成形材料A、Bを交互に充填した。その後、この成形材料A、Bの積層体に $1.5\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力を印加し圧縮成形して、図7に示すように、成形材料Aからなる第1の層21および成形材料Bからなる第2の層22が交互に積層されてなる多重積層成形体20を得た。第1の層21および第2の層22の層厚 t はいずれも約1mmである。

【0049】この成形体をArガス雰囲気中で 2050°C の温度で2時間加熱して焼結させ、独立球形気孔を有する第1セラミックス層と、独立球形気孔を有しない第2セラミックス層との積層体からなる構造用セラミックス部材を得た。

【0050】このようにして得たセラミックス部材に対して、JIS R 1607（1981）に準じる方法により破壊じん性値（ $K1c$ ）を測定した。その結果、この構造用セラミックス部材の破壊じん性値の測定値 $K1c$ は測定値 $K1c=4.2$ であり、従来の構造用セラミックス部材である炭化ケイ素焼結体（ $K1c=2.2\sim 4.1$ ）に比べて高い値を示した。

【0051】次に、上述の方法により独立球形気孔を有する第1セラミックス層と独立球形気孔を有しない第2セラミックス層とが積層されてなる耐熱鋼用の熱間鍛造用治具を製作した。そして、鍛造温度が 1100°C 、衝撃力が $300\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ の条件で鍛造を実施し、耐久性を調べた。その結果、この熱間鍛造用治具は、2000ショットを経過しても何ら損傷が認められな

った。

【0052】この実施例において、中空ビーズの直径が50 μ m未満の場合はK1cを向上させる効果が少なく、直径が150 μ mを超える場合は素材強度の低下を来した。また、表面気孔率が3%未満の場合はK1cを改善する効果が少なく、表面気孔率が25%を超える場合は素材強度の低下を招き、好ましくなかった。このため、中空ビーズの直径は50～150 μ m、表面気孔率は3～25%とすることが好ましい。

【0053】なお、上述の実施例においては独立球形気孔を有する第1セラミックス層と独立球形気孔を有しない第2セラミックス層とが積層されてなるセラミックス部材について説明したが、独立球形気孔を有する第1セラミックス層の周囲を気孔を有しない第2セラミックス層で被覆した場合も、上述の実施例と同様に、軽量且つ高強度の構造用セラミックス部材を得ることができた。

【0054】(4) 実施例4

平均粒径が2.0 μ mのSi₃N₄粉末100重量部に対して、Y₂O₃粉末を5.0重量部、Al₂O₃粉末を5.0重量部、ポリスチレンを20重量部混合し、更に直径が50～150 μ mの中空ガラスビーズ（シラスバルーン）を3重量部加え、これを小型ニーダーにて混合して成形材料を得た。その後、この成形材料を150℃に加熱して射出成形し、両端が解放した筒状のシリンダー形状の成形体を得た。

【0055】次に、窒素ガス雰囲気中でこの成形体を1700℃の温度で4時間加熱することにより、1次焼結を行った。その後、この1次焼結体を1850℃に加熱し、2時間に亘って1000kg/cm²の圧力を印加するHIP（熱間静水圧）処理を行った。次いで、この焼結体を研削仕上げ加工して、筒状のシリンダーを得た。

【0056】このようにして製造したシリンダーの内側にピストンを挿入し、ピストンをその軸方向に往復運動させて作動抵抗を測定した。

【0057】図8は作動抵抗の測定方法を示す断面図である。上述の方法により製造したシリンダー23はその軸方向を水平にし、一端側が小型ロードセル26に接触するように配置した。このロードセル26は固定部29に固定されており、シリンダー23は、ロードセル26との間に隙間がないようにボルト28aにより位置決めされて支持部25に支持されている。そして、シリンダー23の内側に、ボルト28bにより駆動軸27と連結された検査標準のピストン（材質：窒化ケイ素）24を挿入し、駆動装置（図示せず）により駆動軸27を軸線方向に往復運動させることにより、油中でピストン24を軸線方向に定速度で定間隔を往復移動させた。そして、ロードセル26の出力より荷重を計測し、これから作動抵抗を得た。

【0058】このようにして作動抵抗を測定した結果、この実施例のシリンダーは、従来の常圧焼結窒化ケイ素

製のシリンダーに比べて、作動抵抗が約20%低減することが確認できた。

【0059】なお、この実施例において、気孔径が5 μ m未満の場合は、流体がポアーに浸入しないため、摩擦係数を下げる効果を十分に得ることができず、気孔径が150 μ mを超える場合は、素材の強度が低下し始めることから好ましくなかった。また、表面気孔率が3%未満の場合は摩擦係数を下げる効果が十分でなく、表面気孔率が28%を超える場合は流体の流出が多く、効果の持続性が悪いものであった。このため、気孔径は5～150 μ m、表面気孔率は3～28%とすることが好ましい。

【0060】

【発明の効果】以上のようにこの発明によれば、セラミックス粉末に中空ビーズを混合し、これを成形および焼成することにより気孔が形成されているので、気孔が連続しておらず、液体の浸透を回避できる。また、表面の気孔中に液体が入り込み、これが潤滑剤として作用するため、摩擦係数が小さくなる。従って、この発明に係るセラミックス部材は、無浸透摺動材料として極めて適している。

【0061】また、この発明に係るセラミックス部材は、気孔を有するため軽量であると共に、耐熱衝撃性が優れている。しかも、前記気孔がほぼ球形であるため、応力が印加された場合に応力が一点に集中することを回避できる。このため、この発明に係るセラミックス部材は機械的強度も高い。

【0062】更に、この発明に係るセラミックス部材の製造方法によれば、セラミックス粉末と中空ビーズとを混合しこれを成形および焼成するから、ほぼ球形の独立気孔が均一に分布したセラミックス部材を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1のセラミックス部材の組織を示す図である。

【図2】比較例1のセラミックス部材の組織を示す図である。

【図3】回転数と摺動トルクとの関係を示す図である。

【図4】この発明の実施例2のセラミックス部材の組織を示す図である。

【図5】比較例3のセラミックス部材の組織を示す図である。

【図6】実施例2のセラミックス部材を用いて製造した軸受を示す断面図である。

【図7】多重積層成形体を示す斜視図である。

【図8】作動抵抗の測定方法を示す断面図である。

【符号の説明】

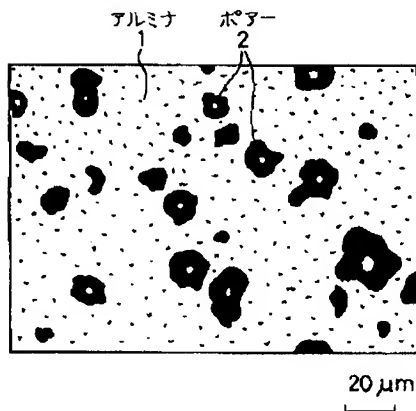
1……アルミナ

2……ポアー

3……クラック

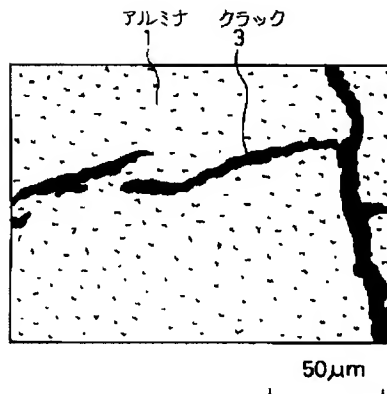
- 4……SiC
 5……金属Si
 6……カーボン
 11、12……スラスト軸受
 13、14……リテーナー
 15、17……固定用ピン
 16……固定部
 18……回転軸
 20……多重積層成形体

【図1】

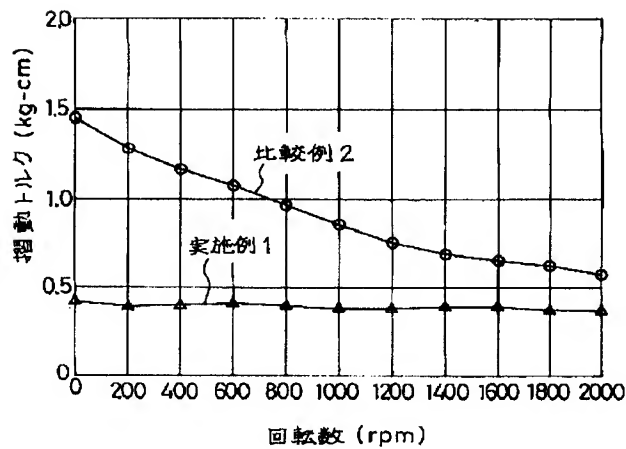


- * 21……第1の層
 22……第2の層
 23……シリンダー
 24……ピストン
 25……支持部
 26……ロードセル
 27……駆動軸
 28a、28b……ボルト
 * 29……固定部

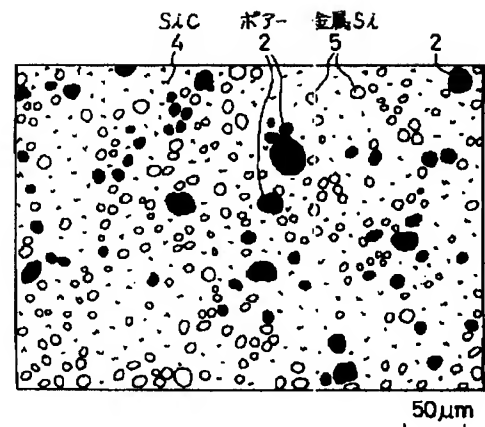
【図2】



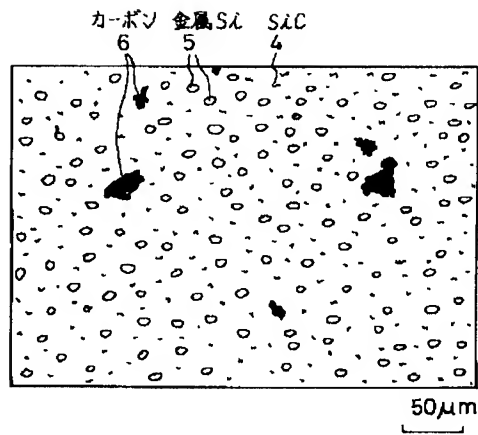
【図3】



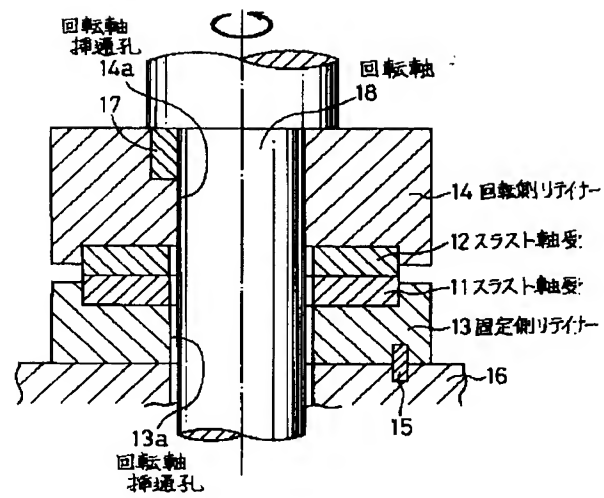
【図4】



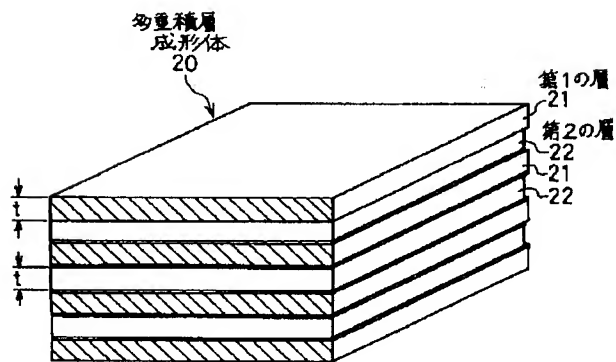
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

